

VÁLASZ

Kiss Éva, az MTA doktora bírálatára

Először is szeretném megköszönni Kiss professzor asszonynak, hogy elvállalta disszertációm bírálatát. Köszönöm dolgozatom alapos végigolvasását, a róla alkotott pozitív véleményét, valamint a kérdéseken keresztül átadott építő kritikai megjegyzéseit és hasznos tanácsait. Igyekezni fogok ezeket beépíteni további munkáimba.

Bírálóm kilenc pontba szedte kérdéseit, ezekre az alábbi válaszokat adom.

1. Általános megjegyzésem, hogy a kísérleti adatok, eredmények táblázatban vagy grafikonon való feltüntetésénél általában nem találtam az ismételt, párhuzamos mérések/minták számára, szórásra vonatkozó utalást.

Ez az észrevétel teljesen jogos. Köszönöm Bírálómnak, hogy felhívta erre a hibára a figyelmemet. Az egész disszertációban törekedtem a kísérleti tapasztalatok kvantitatív leírására, modellezésére, ezért valóban hiányosság, hogy a szórások megadása tekintetében nem voltam következetes.

Hacsak a konkrét szöveg mást nem ír, kísérleteinket általában háromszor ismételtük, majd az eredményt az átlag közlésével adtuk meg. Ahol $X \pm Y$ formátumban adok meg számokat vagy valamilyen érték szórásáról beszélek, ott az Y érték, illetve a szórásként megadott szám az átlagok korrigált empirikus szórását jelenti. Egyértelmű, hogy helyesebb lett volna mindig megadni a szórást is. Az elmaradásnak több oka is volt. Egyes esetekben már nem találtam meg az eredeti mérési adatokat, csak a belőlük készített összefoglalókat (pl. közlemény, diplomamunka). Ha ezekből az összefoglalókból annakidején a szórások figyelmetlenségből kimaradtak, akkor azok a disszertáció írásakor sajnos már számíthatatlanná váltak. Előfordult az is, hogy az eredeti közleményben nem átlagértékeket, hanem egy jellemző mérést mutattunk be, én pedig a disszertációban ezeket az ábrákat változtatás nélkül használtam fel (jellemzően ilyenek például a titanátok vízadszorpciójával kapcsolatos eredmények). Végül természetesen voltak olyan esetek is (például az egyfalú szén nanocsövek szelektív dőpolására irányuló kísérletek, 6.2.3 fejezet) ahol egyáltalán nem végeztünk párhuzamos méréseket, ezeknél szórásokat semmiképpen sem tudtam volna megadni.

Szeretném megemlíteni, hogy a disszertáció néhány fontos részében azért szerepelnek pontosan megadott szórásértékek. Ilyenek például az egyfalú szén nanocsövek átmérőjéről (6.1.3 fejezet, 49. oldal), a mesterséges ideghálózatok tanításáról (3. táblázat, 56. oldal), a nanocső kötegek átmérőjéről (4. táblázat, 66. oldal), a többfalú szén nanocső kötegek pórúszátmérőjének szabályozásáról (6.2.4 fejezet, 78. oldalt), valamint a párolgási profilokat leíró paramétereiről (9. és 10. táblázatok, 107. és 119. oldal) szóló részek.

2. A 3.5 Pórusos felületek nedvesedése és száradása fejezetben pontatlan az az idézett állítás, miszerint kis energiájú felületekre a szilárd és szilárd/folyadék felületi energiák különbsége folyadéktól független állandó [89]. Az eredeti közlemény szerint ez bizonyos homológ sorokban igaz, más homológ sorokban nem, és csak egyetlen szilárd felületet vizsgáltak.

Hasonlóan rövid a Bico és munkatársai [93] 2002-ben megjelent közleményére való utalás. Ebben foglalkoztak a felület textúrájának hatásával is, és a teljes szétterülésre feltételt fogalmaztak meg.

Köszönöm a pontosításokat, valóban túlegyszerűsítettem ennek a két közleménynek az összefoglalását. Ennek fő oka a téma Bírálóm által is említett szerteágazósága és a disszertáció terjedelmi korlátja volt. Fox és Zisman a 89-es hivatkozásaként¹ említett munkájukban poli(tetrafluoretilén) felületeken n-alkánok, di(n-alkil)-éterek, n-alkilbenzolok és lineáris poli(metilsziloxán)ok homológ sorainak viselkedését tanulmányozták, illetve homogén soron kívül mértek különböző halogéntartalmú vegyületeket, észtereket és néhány egyéb anyagot (pl. víz, higany, etilén-glikol, CS₂) is. A disszertációban rövidített állítás pontosítva a következőképpen hangzik²:

Fox és Zisman Teflon felületeken folyadékterületet vizsgálva megállapították, hogy a $\gamma_{SV}-\gamma_{SL}$ különbség állandó lehet akkor, ha az adszorbatum területi nyomása (azaz a $\pi_E=\gamma_{SO}-\gamma_{SV0}$ különbség) nulla. Ez kis energiájú Teflon felületen, telített gőzben vizsgálva a területet jó közelítéssel teljesen az n-alkánokra oktántól hexadekánig és a lineáris poli(metilsziloxánokra) tetramertől heptadekamerig, de például nem igaz az n-alkilbenzolokra [89].

Bico és munkatársainak 2002-es közleménye³ (a disszertáció 93-as hivatkozása) elméleti munka, amit az ún. "Kao kísérlet" ihletett. A Kao kísérletben Shibuichi és munkatársai azt mutatták meg sztearoil-ketén dimer felületek víz–1,4-dioxán elegyekkel történő nedvesítésével⁴, hogy a felület durvasága (pontosabban: a felületi fraktáldimenzió) hogyan befolyásolja a területet. Ebben a cikkben a szerzők a fluormentes szuperhidrofób felület létrehozhatóságára helyezték a hangsúlyt.

Bico és munkatársai ezeket a kísérleti eredményeiket gondolták tovább, és a hidrofób felületek ún. "légzárvány állapotának" stabilitására fogalmazták meg a következő feltételt:

$$\cos\theta < \frac{\phi_s - 1}{r - \phi_s}$$

Itt ϕ_s a szilárd/folyadék határfelületnek a légzárványokon ülő csepp alatti hányada, r pedig a felületi durvaság Wenzel értelmezése szerint (ld. disszertáció 22. oldal). A hidrofíl, strukturált felületeken való terülés esetét vizsgálva pedig a beivódással kombinált szétterülés jelenségének ("hemi-wicking") feltételét fogalmazták meg $\theta < \theta_c$ alakban⁵, ahol

$$\cos\theta_c = \frac{1 - \phi_s}{r - \phi_s}$$

¹ H.W. Fox, W.A. Zisman, J. Coll. Sci. 5 (1950) 514.

² Maga a következtetés az eredeti közlemény 13-ik egyenletének tárgyalásakor szerepel, a homológ sorok $\gamma_{LV}\cos\theta$ értékeit pedig az I. táblázatban adják meg számszerűen.

³ J. Bico et al. Coll. Surf. A 206 (2002) 41.

⁴ S. Shibuichi et al., J. Phys. Chem. 100 (1996) 19512.

⁵ Ez a feltétel a Bico közlemény 7-ik egyenletében sajtóhibásan szerepel, a $\cos\theta_c$ kifejezésből a θ ott hiányzik, ezért én itt javítottam.

ϕ_s pedig a szilárd felület szárazon maradó, azaz a felületen lévő folyadékcseppből szigetszerűen kilógó részének hányada. Mindezek alapján helyesebb lett volna a disszertációban a Bírálóm által kiemelt részt a következőképpen megfogalmazni:

Bico és munkatársai a felületi durvaság és a strukturált szilárd felület folyadékcseppből kiálló hányadának ismeretében kvantitatív összefüggést javasoltak a kritikus Θ_c kontaktszög számítására. Ha $\pi/2 > \Theta > \Theta_c$, akkor a folyadékcsepp alatti szilárd felület száraz marad (Cassie-Baxter állapot), ha viszont $\Theta < \Theta_c$ akkor a felületi egyenetlenségeket folyadékfilm fogja kitölteni, és a csepp maradék anyaga ezen a szilárd-folyadék keveréken ül (Wenzel állapot).

3. A kontakt nedvesedéssel kapcsolatban felvetődik továbbá a vonalfeszültség kérdése. A szokásos, mikroliter nagyságú cseppek esetében elhanyagolhatónak ítélik, ugyanakkor éppen érdes, pórusos felületek, nanoszálal rendszerek esetében fontos lehet, mint ahogy erre több munkában rámutatnak, pl. V. Raspal, K. O. Awitor, C. Massard, E. Feschet-Chassot, R. S. P. Bokalawela, M. B. Johnson: Nanoporous Surface Wetting Behavior: The Line Tension Influence. *Langmuir* 2012, 28, 11064–11071; A. Dörr, S. Hardt: Line tension and reduction of apparent contact angle associated with electric double layers. *Physics of fluids* 2014, 26, 082105)

Igen, a vonalfeszültség tárgyalása valóban kimaradt a disszertációból. Ez tudatos döntésem eredménye: saját eredményeim nem kapcsolódtak a vonalfeszültséghez közvetlenül, általánosságban pedig a kérdést túl bonyolultnak ítélttem ahhoz, hogy esélyt lássak a terjedelmi korlát által megengedett 1-2 bekezdésben akár csak megfelelően bevezetni is. Amirfazli és Neumann 2004-ben nagyon alapos review cikkben tárgyalták a vonalfeszültség alapkérdéseit, valamint a folyadék–folyadék–fluid és a szilárd–folyadék–gőz rendszerekre a vonalfeszültségről akkor rendelkezésre álló elméleti és kísérleti munkákat⁶. Ezek szerint alapvetően nem nagyon különböző rendszerekre számított és/vagy mért vonalfeszültség értékek között legalább három nagyságrend különbség volt (jellemzően 10^{-9} ... 10^{-6} N), sőt, helyenként a vonalfeszültség előjele sem volt egyértelmű.

A Bírálóm által említett Langmuir cikkben a szerzők anódosan oxidált alumina felületeket (12-42 nm között szabályozott pórusátmérő, 105 nm pórustávolság) nedvesítettek vízzel, etilén-glikollal, anilinnel és etilén-glikol/anilin eleggyel, 3 μ L csepptérfogatot használva. A kísérletileg meghatározott kontaktszög–pórusátmérő függvényeket a klasszikus irodalmi modellek (Cassie, Wenzel, illetve a kettőt kombináló Laplace) egyikével sem tudták megfelelően illeszteni. Az adatok a Laplace-modell kétfajta módosításával is gyakorlatilag egyformán jól illeszthetővé váltak (lásd a cikk 5. és 7. ábrája). Az első módosítást megfelelő fizikai tartalom hiányában elvetették, a másodikat, amely a Laplace-modell vonalfeszültséggel történő kiegészítését jelentette, viszont elfogadásra javasolták ("CLT modell"). A CLT modellt bevezető 10-ik egyenletük tárgyalásában kiemelik, hogy a vonalfeszültség a rendszer karakterisztikus méretének (L) négyzetével arányos, ezért úgy vélik, hogy a nanopórusos rendszerek viselkedésének pontos leírásához a vonalfeszültség sokkal fontosabb, mint a nempórusos rendszerek leírásához. Ugyanakkor el kell mondani azt is, hogy a modellel a cikk 5. táblázata szerint $3,8 \cdot 10^{-9}$ N vonalfeszültség értéket kaptak, ami lényegesen elmarad az Amirfazli-féle összefoglalóban meghatározónak mondott értékektől.

Dörr és Hardt idézett munkája teljesen elméleti, ők analitikus kifejezést (24-ik egyenlet) adnak a vonalfeszültségre. Eszerint a vonalfeszültség a ψ elektropilláris szám négyzetével arányos, ahol maga ψ az elektrosztatikus erők és a határfelületi erők arányát számszerűsíti. Ez a leírás explicit módon nem tartalmazza a felületi durvaságot vagy a nanopórusokat, ám ezeket a határvonalat leíró függvények alkalmas paraméterezésével valószínűleg figyelembe lehetne venni. A Dörr-Hardt leírás előnye, hogy képes negatív és pozitív vonalfeszültségek jóslására is.

Mindezzel együtt elfogadom Bírálóm kritikai észrevételét. Összességében valószínűleg helyesebb lett volna a 3.5 fejezetben mégis legalább megemlíteni a vonalfeszültséget.

⁶ A. Amirfazli, A.W. Neumann, *Adv. Coll. Int. Sci.* 110 (2004) 121.

4. A 6.1.1 fejezetben közölt, szén nanocsövek optimalizált eljárásáról szóló eredményekkel kapcsolatban a következőket jegyzem meg. A Box-Behnken háromszintű frakcionált faktorterv alkalmazásánál ajánlják, hogy a középpontban három ismételt mérést (vagyis a 13 helyett összesen 15 mérést) végezzünk, amiből a reprodukálhatóság, az illesztett függvény hibája becsülhető. Voltak-e párhuzamos mérések ebben az optimum keresési eljárásban?

Mi indokolta, hogy ebben az esetben (7 paraméter) és a következő témában (többfalú szén nanocsövek előállítás, 6 paraméter) a paraméterek befolyásának megítélésében más megközelítést használt? Az első esetben először kiválasztotta a 7-ből a legnagyobb hatással bírót, s így ment tovább, a második esetben pedig egyszerre vizsgálta mindegyik hatását. Láttuk, hogy mindkettő eredményes volt.

Igen, a Box-Behnken terv ajánlása valóban tartalmazza a középpont háromszori ismétlését, de ilyen párhuzamos méréseket mi nem végeztünk. Azért döntöttem így, mert az illesztett függvény hibájának becslésénél fontosabb szempontnak tekintettem az optimumkereséshez szükséges kísérletek számának abszolút minimumra csökkentését, és mert tudtam, hogy végül az optimumot kísérletileg ellenőrizni fogjuk. Ez megtörtént és pozitív eredményt hozott, tehát munkánknak ez a része a fő célját –a kísérlettervezés hatékonyságának demonstrálását– elérte. Természetesen, ha szükség lenne az illesztés hibájának ismeretére is, akkor az általunk használt tervet ki kellene egészíteni a középpont ismétlésével. Bírálóm kérdésére reagálva most úgy vélem, helyesebb lett volna, ha erre a kapcsolódó közleményünkben is és a disszertációban is egyértelműen felhívom a figyelmet.

A szintézisparaméterek optimalizálásában alkalmazott eltérő megközelítésnek gyakorlati oka volt. Az egyfalú szén nanocsövek esetében (6.1.1 fejezet) a munka teljesen a saját laboratóriumunkban folyt, időbeli nyomás nélkül. Nem kellett a teljes kísérletsorozatot előre megtervezni, mert előre tudható volt, hogy a legnagyobb hatással bíró paraméterek kiválasztása után bőven lesz módunk a második körben optimalizálandó változók kiválasztására. Én ezt a megközelítést tartom a kísérlettervezés szellemének megfelelőbbnek, ezért a későbbiekben is ezt alkalmaztam az értékezésben nem tárgyalt egyéb munkáimban.

Ezzel szemben a többfalú szén nanocsöves kutatás (6.1.2 fejezet) olasz kooperáló partnerünkkel közösen folyt. A nanokompozit aerogél katalizátorok szintézise az ő háttértudásuk volt, a kísérleti munkát pedig viszonylag rövid időre kicserélt hallgatók végezték. Itt már a munka kezdetén reális veszélynek látszott az, hogy ha egyszer megszakítjuk a kísérleteket, akkor az újrakezdéskor nem lehet majd pontosan ugyanúgy folytatni azokat (másik hallgató, másik vegyszerek, másik üvegeszköz stb.). Ezért itt előre elkészítettem a teljes kísérleti tervet, a cserediákunk pedig egy nekifutással szintetizálta az összes katalizátort (az optimum ellenőrzésére szolgáló utolsó minta kivételével).

5. Az egyfalú szén nanocsövek salétromsavas kezelése (6.2.1 fejezet) után vizsgált mintában a kötegélődés eltérő mértékű. Éppen a kevésbé tömény savval való (bár hosszabb idejű) kezelés mutat nagyobb kötegeket. Mi lehet az oka, van-e kémiai elemzés ezekről? (4. Táblázat)

A rövid, őszinte válasz erre a kérdésre az, hogy nem tudom az okot és sajnos nem készült kémiai elemzés sem. Amikor ezeket a kísérleteket 2001-ben elvégeztük, az elektronmikroszkópia még sokkal kevésbé volt elterjedt módszer, mint ma. Akkori munkahelyemnek, a Bécsi Egyetem Kísérleti Fizikai Intézetének nem volt számomra hozzáférhető elektronmikroszkópiás kapacitása.

Válaszom konstruktívabb felében arra szeretnék rámutatni, hogy a kötegátmérőt nem mértük, azaz direkt bizonyítékom a savkoncentrációtól is függő kötegméretre nincs. Meglehet, hogy ebben a formában ez a függés nem is létezik. A kötegméret számításához használt elsődleges adatom a lélegző rezgés Raman sávja első spektrális momentumának lézerenergia-függését illesztő függvény konstans tagjának (C_2) értéke volt. Ahogyan a disszertáció 4. táblázatából (66. oldal) is látható, a kérdésben érintett két minta ("14MOX" a tömény savas, "2MOX" a híg savas kezelésű) esetén az illesztett értékek rendre 14,3 és 15,7 cm^{-1} voltak, miközben a kezeletlen mintára $C_2=9,2 \text{ cm}^{-1}$ adódott. A kétféle töménységű savval kezelt minta értékei tehát lényegesen jobban hasonlítanak egymáshoz, mint a kezeletlenéhez, ez magának a kapcsolódó új eredményünknek (2.1 tézispont) az alapja. Ugyanakkor azonban a C_2 értékét kötegátmérőre átszámító Henrard modell⁷ nem lineáris, és –ahogyan ezt a kapcsolódó közleményünkben⁸ a 8. ábra alatti jobb hasáb első bekezdésében le is írtam– $N \approx 100$ cső darabszám esetén telítésbe megy át. Mindez azt jelenti, hogy az oxidált csövek kötegeinek pontos átmérőjét megadó számításunk két komoly hibalehetőséggel is terhelt: (i) az első spektrális momentum illesztésekor a C_2 konstans illesztésének már kis hibái is nagy eltérést fognak okozni a modell alapján számolt kötegátmérőben, és (ii) minél nagyobb C_2 illesztett értéke, annál közelebb vagyunk a modell szerinti telítéshez (azaz ahhoz a ponthoz, ahol a kötegátmérő további növelése már nem változtatja a lélegző rezgési sáv első spektrális momentumának értékét). A hígabb savval kezelt "2MOX" minta esetében utóbbi már valós probléma lehet, azaz a "2MOX" esetén a kötegátmérő számszerű értékét fenntartással kell kezelni. Azt gondolom, abban biztosak lehetünk, hogy mindkét módon oxidált nanocső mintában vastagabbak a kötegek, mint a kiindulási anyagban. Arra azonban nincs garancia, hogy a "14MOX" és a "2MOX" kötegeinek vastagsága között szignifikáns különbség lenne.

Végül szeretnék utalni a Kristóf professzor bírálatának 4-ik kérdésére adott válaszomra is, ami néhány további –de a jelen kérdés megválaszolása szempontjából nem kritikus– adalékot tartalmaz ehhez a témához kapcsolódóan.

⁷ L. Henrard et al., Phys. Rev. B 60 (1999) R8521.

⁸ Á. Kukovecz et al., J. Phys. Chem. B 106 (2002) 6374.

6. A 6.2.2 fejezetben az önhordó szén nanocső film előállításával és szerkezetének megismerésével foglalkozik. Milyenek az egy- és többfalú szén nanocsővekből készített szűrőleplek mechanikai tulajdonságai? Milyen állapotúak az előállítás végén, volt-e szárítás, közegcsere? Vágható-e, a TEM felvételek belső keresztmetszetben készültek, vagy a minta szélén?

A szűrőleplek szerkezetének leírására kidolgozott modell olvasása közben ötlött fel bennem, vajon a szén nanocső szol mutat-e szerkezeti belső sűrűlódást. Van-e információja arról, hogy az áramlást fel lehet-e használni a nanocsővek orientálására?

Az egyfalú és többfalú szén nanocsővekből készített szűrőleplek megjelenése és fizikai tulajdonságai egymáshoz nagyon hasonlóak. Mindannyian vékony, hajlékony, önhordó, átlátszatlan fekete lapok, tényleg nagyon hasonlítanak a közönséges papírra. Említést érdemel, hogy a nanocsővek funkcionálisításával, illetve egyéb anyagok (pl. pórusszabályozó polisztirol gömbök) együttlésítésével jelentősen megváltoznak a filmek mechanikai tulajdonságai. Általános tapasztalatunk az, hogy a kezeletlen nanocső alapanyaghoz képest minden változtatás negatív irányba tolja el a filmek kezelhetőségét, azok általában merevebbek, törékenyebbek lesznek.

Az önhordó szén nanocső filmek mechanikai tulajdonságainak kvantitatív meghatározásáról nagyon sokan publikáltak nagyon sokat az elmúlt 20 évben, mert az alapkísérlet egyszerűen végrehajtható. A számszerű eredmények széles skálán mozognak. Itt példaként Park és munkatársainak 2009-es tanulmányát említem meg⁹. Ők a mieinknél vékonyabb (12-14 mikrométer vastagságú), egyfalú szén nanocsővekből készített önhordó filmekben azt tapasztalták, hogy a véletlenszerűen orientált csővekből álló film Young modulusa 0,9 GPa, szakítószilárdsága pedig 14.2 MPa. A nanocső szol stabilizálásához használt felületaktív anyag kimosásával mindkét értékben kb. x2 javulást tudtak elérni. Amennyiben a filmeket irányítottan készítették nagy külső mágneses tér (17,3 T) segítségével, úgy a javulás még nagyobb (x3...x6) volt.

Az előállítás végén a filmek oldószernedvesek, közegcserét nem végzünk rajuk. Általában a membránszűrővel együtt 70 °C-on levegőn szárítjuk őket legalább 12 órán át, majd a szűrőről eltávolítva a filmek felhasználhatók. Tematikus hasonlósága miatt szeretnék itt utalni a Kristóf professzor 5. kérdésére adott válaszmra, amelyben az acetilacetonból és az N,N-dimetilformamidból szűrt filmek vastagságkülönbségének lehetséges okait tárgyalom.

A filmek könnyen vághatók. A disszertációban TEM felvételeket önhordó szén nanocső filmekről nem közöltem. Ilyenek a 6.2.2 fejezethez kapcsolódó publikációinkban sincsenek, viszont a 6.2.5 fejezethez kapcsolódó cikkünk 2a és 2b ábráján vannak. Ezek a TEM felvételek nem magát az önhordó szén nanocső filmet mutatják, hanem egy független kísérletben, hagyományos cseppentéses mintakészítéssel készültek a filmek alapanyagául szolgáló nanocsővekről. A 6.2.2 fejezetben SEM felvételekkel illusztrálom az önhordó szén nanocső film szerkezetét. A 32a-b ábrákon a film vágott éle látható ferdén felülről fényképezve kis nagyítással, a 32c-d ábrákon pedig a film közepének szerkezete látható a felületre normális irányból, felülről fényképezve nagy nagyításon.

Az általunk használt nanocső szolok alacsony koncentrációjúak voltak (jellemzően 10 mg/50 cm³, 0,02 tömeg%), szűrésük közben a belső sűrűlódás esetleges hatásaira utaló jeleket nem tapasztaltunk. Maga a Bírálóm által felvetett probléma azonban nagyon is valós és érdekes. Hobbie és Fry 2007-ben publikáltak egy olyan tanulmányt¹⁰, amiben 0,025...10,0 tömeg% közötti töménységű többfalú szén nanocső szuszpenziók reológiáját vizsgálták. A töményebb

⁹ J.G. Park et al., J. Appl. Phys. 106 (2009) 104310.

¹⁰ E.K. Hobbie, D.J. Fry, J. Chem. Phys. 126 (2007) 124907.

rendszerekben viszkoelasztikus viselkedést azonosítottak. A nyírási modulusz is és a folyáshatár is hatványfüggvény szerint függ a koncentrációtól, amit a cikkükből idemásolt ábra (az eredeti munkában 7. ábra) jól illusztrál¹¹.

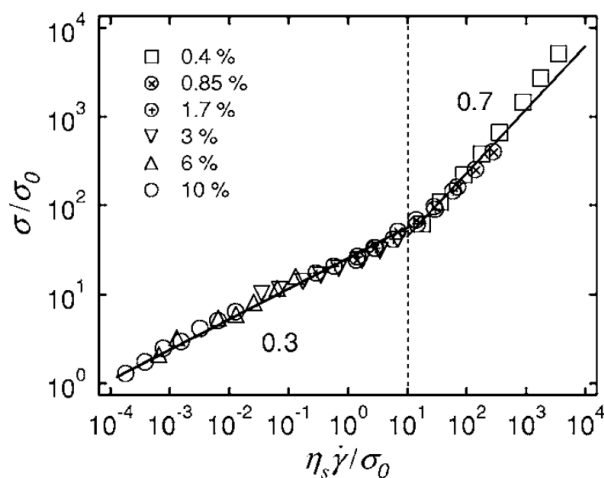
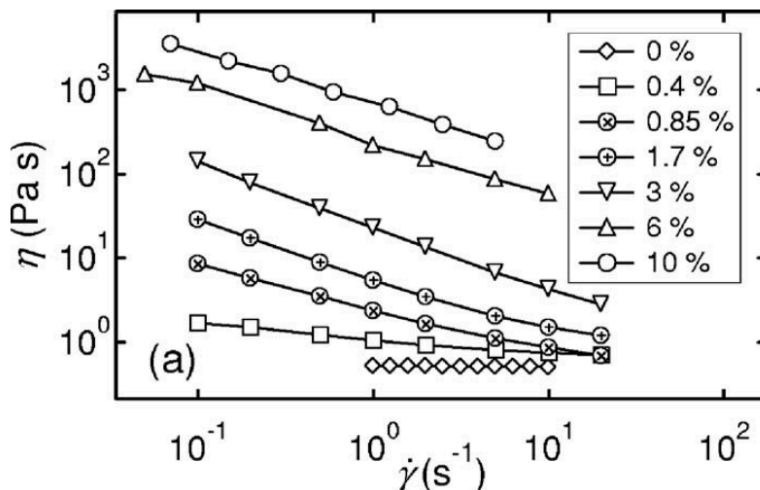


FIG. 7. Scaled shear stress as a function of dimensionless shear rate deduced from the data in Fig. 4.

Tudomásom szerint az áramlást nem használják fel a nanocsövek irányítására szűréskor. Ennek legvalószínűbb oka az, hogy ha a szuszpenzió reológiai tulajdonságai értékelhetően különböznek az alap oldószerétől, akkor a viszkozitása már olyan nagy, hogy nem készítenek belőle szűréssel önhordó filmet. Maradva Hobbie és Fry munkájánál, az ő 5a. ábrájukról látszik, hogy a viszkozitás 0...10 tömeg% nanocsőtartalom között több, mint három nagyságrenddel megnő¹².



A nanocsövek orientálásának irodalma nagyon gazdag. A fentebb már említett külső mágneses téren kívül általában elektroforézist szokás erre a feladatra alkalmazni, de nemrégiben ionos folyadék–szén nanocső rendszerekben is sikerült kimutatni az irányíthatóságot¹³.

¹¹ Az ábrán a normált nyírófeszültséget ábrázolják a dimenziómentes nyírási sebesség függvényében. A jelmagyarázatban szereplő százalékos értékek a szén nanocső szuszpenziók tömeg%-os összetételét jelölik.

¹² A cikkben kis molekulatömegű poliizobutilént ($\eta=0,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) használtak oldószerként.

¹³ J.J. Lee et al., Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 8490.

7. 6.2.7 fejezetben titanát nanoszálak üveg felületre való felviteléről számol be. Az itt alkalmazott kationos komponens, a poli(diallil, dimetil ammónium klorid), PDDA nem tenzid, hanem polielektrolit.

A szállal való borítottság vizsgálatára szolgáló módszerek eredményét végül relatív értéként adja meg, és hasonlítja össze. Milyen volt az abszolút borítottság?

Köszönöm a hibás szóhasználat javítását! A PDDA valóban polielektrolit, az anionos felületmódosító, a Na-dodecilsulfát pedig tenzid. Ennek megfelelően a 86. oldal második bekezdésének utolsó mondata helyesen így hangzik:

A bevonatépítést háromszintű teljes faktoriális kísérleti tervvel optimalizáltuk, ebben a felületmódosító anyag típusát (SDBS / PDDA / nincs módosító), a bemártás idejét (10/60/600) és a mártási ciklusok számát (1/5/10) változtattuk.

A kapcsolódó 6. táblázat (88. oldal) első sorában az oszlop címkék helyesen a következőképpen alakulnak:

1. oszlop: nincs címke
2. oszlop: SDBS-el
3. oszlop: felületmódosító anyag nélkül
4. oszlop: PDDA-val

A 6. táblázat teljes címfelirata helyesen a következő:

6. táblázat. TiONW borítottság tervezésére alkalmas, a 71. egyenletben definiált lineáris regressziós modell paraméterei (a, b, c) különböző felületmódosító anyagok használatakor. Az r^2 sor a paraméterek illesztésének jóságát mutatja, az utolsó sor pedig azt a borítottsági tartományt adja meg, ahol az adott paraméterszett használható.

Ebben a munkában kifejezetten a nagyon alacsony borítottságú titanát nanoszál bevonatok szabályozható, tervezhető kialakítása volt a célunk. Az abszolút borítottságot nem határoztuk meg, hanem önkényesen 100%-nak választottuk az egyik minta borítottság értékét, a többit pedig ehhez skáláztuk. Ez a 100%-osnak választott minta szabad szemmel homogén fehér bevonatúnak látszott, de ahogyan azt a kapcsolódó közleményünk¹⁴ 2d. ábrája is mutatja, egészen biztosan tartalmazott még fedetlen foltokat is. A skálázásra pontosan azért volt szükség, mert a titanát nanoszálakhoz hasonló anizotrop részecskék véletlenszerűen orientált rétegeiben az abszolút borítottság helyes számszerűsítése nem nyilvánvaló feladat. Külső rendező hatás nélkül teljesen valószínűtlen, hogy a nanoszálak mindannyian éppen párhuzamosan, szoros illeszkedéssel rendeződjenek. Három nem párhuzamos nanoszál pedig keresztezni fogja egymást, kialakítva egy középső üres háromszöget, ahol "kilátszik" a hordozó. Csak önkényesen dönthető el, hogy mekkora háromszögterület alatt tekintjük a hordozónak ezt a részét fedettnek. Mi a feketeségi index számításakor egy-egy reprezentatív szürkeárnyaltos SEM képet egy önkényesen megválasztott küszöbértékkel binárisá alakítottunk, majd a fehér pixelek számát arányosítottuk a kép teljes pixelszámahoz. Ez az érték a 100% relatív borítottságúnak tekintett mintánál (600 s bemártási idő, 10 mártás, PDDA felületmódosító) 34,08%-nak adódott, ezt tekinthetjük tehát a minta abszolút borítottságának.

¹⁴ M. Darányi et al., Chem. Phys. Lett. 460 (2008) 191.

8. A 6.4.1 fejezetben bemutatott anyag- és energiamérleges megközelítés ad-e lehetőséget a párolgás és a pórusrendszerbe való beszivárgás megkülönböztetésére, különválasztására?

Igen, amennyiben a 106. oldal tetején felsorolt egyszerűsítő feltételek teljesülnek. A disszertáció 77. egyenlete (106. oldal) adja meg a vízcsepp anyagmérlegét¹⁵:

$$\frac{dV}{dT} = - \frac{Q_m(T) + D \cdot S_d}{\rho(T)}$$

A mérlegben $Q_m(T)$ a párolgási sebesség, D pedig a vízcsepptől a szén nanocső film felé irányuló diffúziós vízfluxus (S_d vízcsepp–film érintkezési felület, ρ a csepp sűrűsége, V a csepp térfogata). Látható, hogy a párolgást és a beszivárgást megkülönbözteti a modell. Ugyanakkor a modell nem foglalkozik a víz sorsával azután, hogy az elhagyja a cseppet akár a levegő, akár a szén nanocső film irányába. Ezért például a szén nanocső film pórusrendszerében történő vízmozgás leírására ez a modell már nem alkalmas.

¹⁵ A modellt a csoportommal folyamatosan konzultálva Szilágyi Botond állította fel, a disszertációban már nem tárgyalt továbbfejlesztésén pedig Dr. Egedy Attilával (Pannon Egyetem) dolgoztunk együtt.

9. A szén nanocső film folyadékcseppel való kölcsönhatása során a víz anomális viselkedését tapasztalta (6.4.2 fejezet). Ennek magyarázata során, amikor is több lehetőséget elemzett, szerintem érdemes meggondolni a következőt. Nedvesedés méréseknél felhívják a figyelmet arra, hogy bizonyos esetekben számolni kell a mérőfolyadék összetételének megváltozására a mérés során. Ez különösen igaz a nagy felület/térfogat arányú elrendezésekben, mint kis csepp méret és/vagy nagy felületű, pórusos szilárd anyag. Sok esetben bizonyítást nyert, hogy a csekély mennyiségű, a mérőfolyadék cseppben oldódni képes komponens, ami a szilárd felülettel való érintkezés során jut a folyadékba, megváltoztatta a mérés eredményét, pl. a felületi feszültség csökkentése által. Ez durva becslésem szerint a párolgási profil esetében is elképzelhető, mivel nanomolnyi ionvezető esetleg okozhat a mértnek megfelelő ellenállás változást. Ez származhat a szilárd anyagból, vagy a vízből (a párolgás során éppen feldúsulva). Az egyik feltételezett ok, és annak elvetése során bemutatott mérés eredménye sincs ezzel ellentmondásban (ionos tenzid oldat, és metanol-víz elegy).

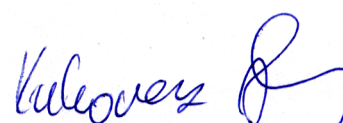
Köszönöm Bírálónak, hogy felvetette ezt az értékes szempontot. Egyetértek azzal, hogy elméletileg nem zárható ki a mérőfolyadék összetételének megváltozása sem a tiszta vizes kísérletekben, sem pedig az elegyek párolgási profiljának mérésekor. Utóbbi esetben valamelyik komponens preferált adszorpciója, előbbiben pedig a felhasznált vízből az ioncserélő rendszerünk által el nem távolított ásványos komponensek koncentrációjának növekedése okozhat összetételváltozást. Emellett persze nem zárható ki az sem, hogy a folyadékcseppbe a szén nanocsövek felületéről szennyezők oldódnak be, amik a száradás végén újra kiválnak a nanocsövekre és így lehetővé teszik az anomáliás viselkedés reprodukálható ismétlését is.

Valójában az anomália általunk javasolt magyarázata (magnövekedett protonvezetés a nanocsöveket burkoló vékony vízrétegekben) ugyanezen az elven alapul. Mi is azt állítjuk, hogy a párolgás során bizonyos esetekben (nfCNT–H₂O pár) átmenetileg megváltozik a rendszer összetétele, csak mi az összetételváltozás legvalószínűbb okának a magnövekedett mobilitású autodisszociatív protonok megjelenését véljük. Ettől a megfontolástól nem idegen az sem, ha inkább a vízben már a cseppentés kezdetén jelenlévő nyomnyi ionvezető szennyező hatásának tudjuk be az anomáliát, de én ezt kevésbé érzem "elegáns" magyarázatnak. A vékony vízrétegekben magnövekvő protonmobilitásra a mi tapasztalatainktól független eredmények is utalnak. Számomra egyelőre egyszerűbbnek tűnik erre alapozva az általunk javasolt magyarázatot elfogadni, mint további extra feltételezésekkel (pl. oldható szennyezők, maradék iontartalom) élni a rendszerről.

Összességében elmondható, hogy további mérési eredmények hiányában sem megerősíteni, sem kizárni nem tudom azt a hipotézist, hogy az anomáliás párolgási profil oka a mérőfolyadék összetételének átmeneti megváltozása. Elfogadom Bírálóm kritikáját: mindenképpen helyes lett volna ezt a lehetőséget a disszertáció 6.4.2.4.1 fejezetében megemlítenem.

Végezetül szeretném ismételtlen megköszönni Kiss professzor alapos bírálói munkáját, segítő kritikáját és a munkámról alkotott, összességében kedvező véleményét.

Szeged, 2018. szeptember 4.



Dr. Kukovecz Ákos